

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-261104

(43)Date of publication of application : 21.11.1991

(51)Int.Cl.

H01F 1/053
C21D 8/12
C22C 38/00

(21)Application number : 02-059753

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.1990

(72)Inventor : KIYOMIYA TERUO

YUKIMURA HARUHIRO

MATSUI KAZUO

(54) MANUFACTURE OF ANISOTROPIC RARE EARTH PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain permanent magnets showing high coercive force and high energy product even in a compositional region with a small content of rare earth element by increasing the density of a specific liquid quenched alloy and by making it anisotropic through plastic deformation.

CONSTITUTION: Used is a liquid quenched alloy expressed by Formula Rx (Fe1-w Cow)100-x-y-z-u-v By Tiz Tu Mv where $6 \leq x \leq 16$, $0 \leq w \leq 1$, $2 \leq y \leq 25$, $0 < z$, $0 < u$, $0 < u+z \leq 12$, $0 < v \leq 5$. In the Formula R is at least a kind of rare earth element involving yttrium, T is Nb and/or Mo, and M is at least a kind of Mg, Ag, Ga, Sb, Te, Ge, and In. The liquid quenched alloy of this composition is made anisotropic by plastic deformation after increase in density. This process improves coercive force and increases the maximum energy product even in a region with a small content of rare earth element.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

◎公開特許公報(A) 平3-261104

◎Int.Cl.⁵

H 01 F 1/063
C 21 D 8/12
C 22 C 38/00

識別記号

3 0 3 Z
D

序内整理番号

7047-4K
7047-4K
6781-5E

◎公開 平成3年(1991)11月21日

H 01 F 1/04
H
審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

◎発明の名称 異方性希土類永久磁石の製造方法

◎特 願 平2-50753

◎出 願 平2(1990)3月9日

◎発 明 者 清 富 黒 夫 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
◎発 明 者 奉 村 治 淳 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
◎発 明 者 松 井 一 雄 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
◎出 願 人 富士電気化学株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
◎代 理 人 弁理士 丸見 雄

明細書

1. 発明の名称

異方性希土類永久磁石の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. R₁、F₁、C₁、T₁、M₁、N₁、Te₁、G₁、I₁の少なくとも1種)なる一組式で表され、R₁×F₁×C₁×T₁×M₁×N₁×Te₁×G₁×I₁からなる複数個の化合物を、高密度化した後、磁性変形により異方化することを特徴とする異方性希土類永久磁石の製造方法。
2. R₂の一部をC₂で置換し、R₂-(F₂、C₂、I₂)、T₂、M₂なる一組式で表され、I₂×K₂である請求項1に記載の製造方法。
3. R₃の全部をC₃で置換し、R₃-C₃、T₃、M₃なる一組式で表され、T₃×T₄×T₅×T₆、M₃なる一組式で

表される請求項1に記載の製造方法。

4. 高密度化を400～1000℃で加压することにより行い、還流温度の70%以上にする請求項1、2又は3記載の製造方法。

5. 磁性加工による異方化を600～1600℃、還流温度1600～1700℃、加工率30%以上で高密度化加工することにより行う請求項1、2又は3記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(概要上の特徴分析)

本発明は希土類-鐵(コバルト)-ホウ素系(R-Fe-Cu)-S系の永久磁石合金に関する。更に詳しく述べると、(1)の組にR₁、M₁及びN₁等をも含むR-F₁(C₁)-S系組成の複数種化合物を高密度化し、磁性変形して異方化する希土類永久磁石の製造方法に関するものである。

(概要の技術)

R-F₁(C₁)-S系永久磁石の製法として、溶融状態から急冷固化することにより異

構造にする急冷法がある。急冷法は、液相一高濃度急冷一過冷却一機械プレス（機械プレス）→鉄石という工程で行われ、鍛造法や鋳造法など他の方法に比べて工程が簡素化される利点がある。

この系の急冷鉄石合金については、鉄石特性を改善するため様々な研究が進められており、例えばTiを含有させ熱凍結すると磁土鉄石合合金の少ない鐵成でも高保磁力が生じることが分かっている。また粉砕率 5.3~3.9% 1.3%にはTiを適量添加すると保磁力の強度特性を向上させうることが試験されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

急冷法により得られる永久鉄石も、基本的にFe, Cr, Ni, B化合物を主相とする。Si, Mn, Ti等の元素の含有量が少ないと保磁力が低くなる。そこで本発明では、Bを微量添加すると保磁力を向上させる方法を提供することにある。

保磁力発生要素が鍛造鉄石や鋳造鉄石と異なる

こと、すくなくとも鍛造鉄石と鋳造鉄石からなる液体急冷合金を使用する。ここでRはイットリウムを含有する磁土鉄元素の少なくとも1種、TはNiとMnがノア又はCr、MnはCrとAl、Co、Si、Ti、Ce、Laの少なくとも1種である。上記組成の液体急冷合金を高密度化した後、液相変形により異方化する。このように本発明の特徴は、Rを及びノア又はCrとTiとを適量配合する点、それにSi、Co等を適量添加した組成の材料を液体急冷する点、及び液体急冷した合金について高密度化した後、液相変形により異方化する点である。

液体急冷法には様々な方法があり、その特徴を利用した任意の手法を採用しうる。ガス圧、ピストン・アンビル法、トーションカタパルト法は冷却速度を大きくできる。遠心法、臥式ローラー法、臥式ローラー法は磁石を連續的に大量に作製でき、工業生産に適している。これらは真気炉あるいは真空炉により合金を溶解し、その溶解合金をガス圧によりルツボ先端のノズルから

まにもかかわらず、実用化されている急冷鉄石の粉土鉄元素は1.3%であり主相のそれよりも若干多くなっている。Rが1.3%未満になると保磁力は急速に劣化する。粉砕率 5.3~6.4~7.3%には、Rが1.0%になると保磁力が1.0%以下になることが示されている。（なお本発明書で「R」は全て「原子%」を意味している。）

R-T-Si-Cr-Ni-B系永久鉄石では、前述のようにTiの添加によって保磁力が向上するが、Tiを含有量の増大に伴い液相変形温度が低下し冷却性も低下していく欠点がある。

本発明の目的は、磁土鉄元素の含有量が少ない（1.2%未満）鐵成領域であっても、高保磁力、高エネルギー損耗を有する永久鉄石を製造しうる方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、R, (D + T) + Cr + Si + Ti + B, T + Ti, T + Mn, なる一組式で表され、もしくは 1.6, 0.8~0.9, 2.0~2.5, 6

からなる液体急冷合金を使用する。ここでRはイットリウムを含有する磁土鉄元素の少なくとも1種、TはNiとMnがノア又はCr、MnはCrとAl、Co、Si、Ti、Ce、Laの少なくとも1種である。上記組成の液体急冷合金を高密度化した後、液相変形により異方化する方法が最も適当である。その他、スプレー法、キャビテーション法、溶融液中噴出法による粉末作製、水溶液中結晶法、固相液中結晶法、ガラス被覆結晶法による結晶作製なども適用可能である。

このようにして得た液体急冷合金をより1.0~1.5%まで、より好ましくは0.9~0.95までR-T-Si-Cr-Ni-B（熱間粉水圧プレス）またはホットプレスにより理論密度の7.0%以上、より好ましくは9.0%以上に高密度化する。高密度化の際の急冷合金は、成形体、模範、容器に結めた粉体など、いかなる形態でもよい。

その後、6.0~1.0~0.5%, 理論密度の7.0~1.0%未満、加工率3.0%以上、より好ましくは5.0%以上で液相変形加工を施す。これにより加工方向に磁化容易軸が整列した異方性永久鉄石が得られる。液相変形加工法は、ホットプレ

ス後、圧延法など任意の方法を用いてよい。なお圧延度と加工率は、高密度化後の試料厚さをもとに、塑性変形後の試料厚さをもとに、壓縮実験に要した時間等としたとき、それぞれ次のようにならるものとする。

$$(1) \text{ 試験度} = \left(\frac{\text{初期厚さ}}{\text{最終厚さ}} \right) \times 100 (\text{%)}$$

$$(2) \text{ 加工率} = \left(\frac{\text{初期厚さ}}{\text{最終厚さ}} \right) \times 1000 (\text{%)}$$

本発明における各成分の算定理由は次の通りである。本計算に示す磁気特性の数値は、いずれも等方性粉末での値である。Rの量はもとより未焼では保磁力はなくがる。Rの未焼になり、1.5%を超過すると最大エネルギー率 (B.H.) が0.4 G.O. になり、いずれも実用上好ましくない。Rの量はもとより未焼では1.5%が1.5%の未焼と小さく、2.5%を超過すると (B.H.) が低下する。Tの量とTの量とは、R.H. の増加のために前者とともに、1%以上であることが好ましく、共に1.5%以上で効果は顕著

である。Rの量は1.5%まで行う。1.5%で未焼では本発明に示した保磁鐵では塑性変形が不可能であり、1.5%を超過すると保磁鐵成長による1.5%の低下が避けられない。過度度は1/secを超過すると一般的な塑性変形が妨げられ、1.0~1.5/secより高い場合には成長による1.5%の低下が避けられない。加工率は大きい程、異方化の割合が大きくなるが、1.5%以上の高密度度を有するためには少なくとも2.5%以上の加工率が必要となる。また加工率が2.5%以上であると1.5%以上のRが得られる。より好ましい。

(作用)

複数合金を急冷凝固すると、合金組成や熱条件により異なるが、急冷後の組織は一般に非晶質あるいは微結晶又はその混合組織となる。これを高密度化処理することにより、その微結晶又は非晶質と微結晶からなる組織およびサイズを更にコントロールでき、1.5~1.8%程度の高密度の微細粒子を非晶質相が取り囲んだ永久磁

となる。しかしR+Tが1.5%を超えると(6.8)式のR+Tは焼成度を下する。RとしてAl、Al+Cr、Co、Si、Ti、Cr、Tiの少なくとも1種を添加するのは、これら全ての元素が結晶粒成長を抑制し、保磁力の減少を抑制するからである。Rの量は塑性変形可能な温度を低下させるために、R、1%以上であることが好ましく、3種を組えると(6.8)式のR+Tが焼成度を下する。

またTを0.5で置換することでキュリー温度が改善され磁気特性が向上する。その置換量はその全量にわたって両保磁力を損られる。R+T、即ちTを全て0.5で置換しても1.5%以上の保磁力を有する磁石が得られる。

好ましい焼成条件における数値は次の理由による。高密度化の温度が400℃で未焼では理論密度の1.0%に満たず、1.0%を超過すると結晶粒成長による1.5%の低下が避けられない。特に600~650℃の温度範囲にすると理論密度の0.5%以上となり、より好ましい。焼成

石にとって非常に好ましい組織が得られる。

熱浴槽で得られるR+T (C%)=R系材料について種々の添加元素の影響を検討すると、特にTを添加した場合、R含荷量が少ない場合 (1.5%未焼) でも保磁力を示し、実用に適した高密度磁石を製作できる。またR含有量が1.5%以上の場合はTの添加により保磁力が改善される。そして、Tと共にAl+Cr+Ti又はMnを複合添加すると、Tの熱膨張率の場合よりも保磁力が更に向上する。

しかしてTの添加は、保磁力の向上に寄与するもののヒステリシスループの角型性が悪いため最大エネルギー率 (B.H.) が低い。これを高密度化加工して異方化することにより解決する。しかし、あまり高い温度で塑性加工すると保磁力が低下してしまう。保磁力調整のR+T+Al+Cr+Tiの4元素急冷磁石は約1.5%以上でないと塑性変形は困難であるので、主機の粗大化によって保磁力も犠牲する。この点に対してR+Al+Cr+Si+Ti+Co+Mn

Coを過量添加すると、塑性変形が可能な程度が低下し、結晶粒成長が抑えられる。そのため保磁力の減少が抑制される。特にAl、Coはその効果が顕著である。

(実験例)

第1表に示す組成を有する合金をアルゴン浴液により溶解した。この合金属、液体急冷法を用い、2.0 m/secで回転するロール表面に石英ノズルを通してアルゴンガス圧をかけて射出して高速冷却し、昇温度あるいは結晶組織からなる影響を得た。

この露材を0.0メッシュ以下に粗砕しホットプレスを用いて密度7.98 g/cm³、圧力2 t/cm²で成形した。この成形品を露材フリーの状態で再びホットプレスにより加圧し露材磁性測定を行った。このとき露温度は187°C/sec、露度は7.98 g/cm³であった。露材加工後の露材特性を露度と昇温度とに示す。

第1表からR-T-Co(Co)→R-T-Co系露材に対して、R-T-Co(Co)→R-T-Co系露材に對して、R-T-Co(Co)→R-T-Co系露材

を添加することにより、T-Co系露材の場合よりも保磁力が向上し、最大エネルギー値も大きくなることが分かる。

第1表

No.	組成	S r		180°C	0.05m
		kg	kg/m	kg/m	kg/m
1	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , R _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1}	12.5	18.5	36.1	
*2	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , R _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1}	12.3	12.8	34.8	
3	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , R _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1}	12.5	14.9	33.5	
*4	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , R _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1}	12.4	13.3	33.6	
5	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , R _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1}	12.8	16.3	36.3	
*6	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , R _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1}	12.9	14.9	35.0	
7	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , Co _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1}	13.2	14.4	37.4	
*8	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , Co _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1}	13.0	13.1	35.7	
9	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , R _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1}	12.7	13.6	35.2	
*10	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , R _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1}	12.4	14.0	34.8	
11	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , R _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1} , Ni ₁	12.1	11.9	32.8	
*12	Rd _{0.9} Fe _{0.9} , R _{0.1} Ti _{0.1} N _{0.1}	11.8	10.9	31.2	

(* 部は比較用)

(露材の効果)

本発明体R-T-Co(Co)→R系露材にT-Coと共にCo、Mn元素を過量配合した組成だから、露材元素の含有量が少ない(1.2%未満の)露材でも、露材元素の多い露材と異なり高い保磁力をもつて得られ、露材化を図ることができる。特にT-Co系露材に比べて、特に保磁力を達成するにも露材元素の量を減らすことができるので、露材磁束密度や露材の全化を抑制できる。

本発明では、露材化した後、塑性変形により露材化しているため、最大エネルギー値(R-T-Co)が向上する。また材料組織にR-Al-Co等)が含まれているため、比較的露材で露材加工ができる。生相の粗大化も生じず、保磁力の減少を防止できる。これらによって露材上すぐれた露材の露材化永久磁石が得られる。

特許出願人 嘉士電気化学株式会社

代理人 波見謙